

나노임프린트 공정에서의 충전과정과 잔류층 형성에 관한 연구

이기연¹, 김국원^{1*}

¹순천향대학교 기계공학과

A Study on the Filling Process and Residual Layer Formation in Nanoimprint Lithography Process

Ki Yeon Lee¹ and Kug Weon Kim^{1*}

¹Department of Mechanical Engineering, SoonChunHyang University

요 약 최근 나노임프린트 리소그래피 공정이 마이크로/나노 스케일의 소자 개발에 있어서 경제적으로 대량 생산할 수 있는 기술로 주목 받고 있다. 나노임프린트 공정에 대해서, 최근까지 수많은 연구가 이루어지고 있으나, 대부분 R&D 수준의 재료 및 제조와 관련된 실험적 결과 혹은 공정이해 수준의 수치해석적 연구에 그치고 있다. 본 연구에서는 유한요소법을 이용한 점탄성 해석모델을 완성하여 나노임프린트 공정의 충전과정 및 잔류층 형성을 해석하고, 패턴 전사 실험을 통하여 해석의 정확성을 검증하였다.

Abstract Nanoimprint lithography (NIL) is an emerging technology enabling cost-effective and high-throughput nanofabrication. Recently a lot of research for the nanoimprint have been carried out, but almost are about merely experimental result relating to the material operation and the imprint fabrication, and numerical analysis relating to the understanding of the imprint process with R&D level. In this paper, the viscoelasticity analysis model is developed using the finite element method. With this model, the filling process and residual layer formation in nanoimprint are analyzed, which is evaluated by a nanoimprint experiment.

Key Words : Viscoelasticity analysis model, Filling process, Residual layer, Nanoimprint experiment

1. 서론

1996년 Chou 등에 의해 최초 제안된 나노임프린트 리소그래피(Nanoimprint lithography, NIL)는 공정의 단순성 때문에 저비용으로 대량 생산을 할 수 있어 기존의 광 리소그래피(Photo lithography)를 대체 할 수 있는 차세대 기술로 각광 받고 있다[1]. NIL 기술은 나노 스케일을 목표로 개발 되었지만 마이크로 스케일에도 적용 할 수 있기 때문에 반도체, 디스플레이 산업에서 이를 적용하려는 움직임이 활발하다.

나노임프린트는 레지스트와 경화방식에 따라 열 나노임프린트(Thermal NIL)와, UV 나노임프린트(UV NIL)로 나뉜다. 그중 열 나노임프린트 방식의 공정을 살펴보면 다음과 같다. 실리콘 웨이퍼 위에 주로 PMMA(Polymethyl

Methacrylate)와 같은 열 가소성 폴리머 레지스트를 스핀 코팅 등으로 도포하고, 소프트 베이킹 공정을 거쳐 솔벤트를 증발 시켜 상온 고체상태의 레지스트를 형성한다. 유리전이온도(Glass transition temperature, Tg)이상으로 온도를 높여 레지스트의 점도를 낮추고 기 형성된 몰드를 올려놓고 가압한다. 몰드의 중공부에 점도가 낮아진 레지스트가 충분히 충전 될 수 있도록 가압시간을 가진 후, 유리전이온도 이하로 냉각한다. 냉각 시 가압 상태를 유지하여 레지스트의 변형을 최소화 한 후, 마지막으로 몰드를 기판에서 분리하고 에칭공정을 거치면 나노패턴이 기판에 전사된다.

나노임프린트 공정에 대해서, 최근까지 수많은 연구가 이루어지고 있으나, 대부분 R&D 수준의 재료 및 제조와 관련된 실험적 결과 혹은 공정이해 수준의 수치해석적

*Corresponding Author : Kug Weon Kim

Tel: +82-41-530-1225 email: kimkug1@sch.ac.kr

접수일 12년 07월 03일

수정일 12년 08월 22일

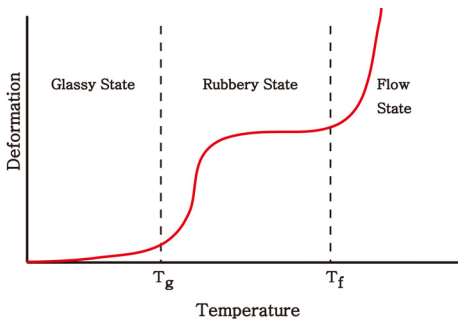
게재확정일 12년 09월 06일

연구에 그치고 있다[2-5]. 본 연구에서는 유한요소법을 이용한 점탄성(Viscoelasticity) 해석모형을 완성하여 나노 임프린트 공정의 충전과정 및 잔류층 형성을 해석하고, 패턴 전사 실험을 통하여 해석의 정확성을 검증하였다.

2. 점탄성 모델

2.1 레지스트의 점탄성 거동

열 나노임프린트 공정에서의 레지스트에는 열가소성 폴리머를 사용하는데, 온도에 따른 거동은 그림 1과 같이 유리전이온도 T_g 이하는 유리 상태(Glassy state)로서, 탄성계수가 일정한 이상적인 탄성체로 가정되며, T_g 이상에서는 고무 상태(Rubbery state)로서 온도가 높아짐에 따라 탄성계수와 점성은 급격히 감소되며 변형은 비가역성을 띄게 되어, 점탄성체로 가정될 수 있다. 고무 상태에서 온도가 더욱 높아져 유동온도(Flow temperature, T_f) 이상의 유동 상태(Flow state)가 되면, 응력완화가 매우 빨라져 탄성효과가 거의 사라지며 따라서 폴리머의 거동은 유체와 같아진다. 본 연구에서는 열 나노임프린트 공정 중 레지스트의 온도가 $T_g + 70^\circ\text{C}$ 일 때의 충전과정과 잔류층을 해석하므로 레지스트는 점탄성체로 가정하고 응력완화 현상을 고려하였다.



[그림 1] 열가소성 폴리머 재료의 온도에 따른 거동
[Fig. 1] Typical deformation behavior of thermal plastic polymer as a function of temperature

2.2 지배방정식 및 구성방정식

점탄성체의 해석을 위한 지배방정식과 적합조건은 다음과 같다.

$$\sigma_{ij,j} + \rho f_i = 0 \quad (1)$$

$$\varepsilon_{ij} = (u_{i,j} + u_{j,i})/2 \quad (2)$$

여기서 σ_{ij} , ρ , f_i , ε_{ij} , u_i 는 각각 응력, 밀도, 외력, 변형률, 변위를 나타낸다.

점탄성은 가역과 비가역, 즉 탄성과 점성인 부분이 동시에 나타나는 것을 말하며, 반응용상태에서 폴리머 레지스트는 압력에 대해 즉각적인 반응을 보이며 탄성변형을 하고, 시간이 지남에 따라 변형에 필요한 가압력이 줄어들게 되는데 이는 점성에 의한 재료 내부의 응력완화 현상 때문이다. 본 연구에서는 일반화된 맥스웰 모델 (Generalized Maxwell model)을 사용한다. 다음은 Duhammel 적분형태로 나타낸, 등방성 점탄성체의 구성방정식이다.

$$\sigma_{ij}(t) = \int_0^t G_{ijkl,\infty}(t-\tau) \frac{d\varepsilon_{kl}}{d\tau} d\tau + G_{ijkl}(t)\varepsilon_{kl}(0) \quad (3)$$

여기서 G_{ijkl} 는 응력완화계수(Stress relaxation modulus), t 는 현재시간, τ 는 과거시간을 나타낸다. 응력완화계수는 다음과 같이 이산화된 스펙트럼을 갖는 Prony series로 나타낼 수 있다.

$$G_{ijkl}(t) = G_{ijkl,\infty} + \sum_{n=1}^N G_{ijkl} e^{-\frac{t}{\lambda_n}} \quad (4)$$

여기서 $G_{ijkl,\infty}$ 는 무한시간에서의 계수, G_{ijkl} 는 완화강도(Relaxation strength), λ_n 는 완화시간(Relaxation time), N 는 Prony series의 총 개수를 나타낸다.

온도변화를 고려한 열점탄성(Thermal visco-elastic)문제를 풀기 위해서 폴리머 레지스트를 열유변학적 단순(Thermo rheologically simple) 재료로 가정하였고 WLF(Williams-Landel-Ferry)모형을 사용하였다. 열유변학적 단순 재료로 가정하면 t 와 τ 는 시간-온도 중첩원리에 의해 t' 와 τ' 로 대체되고 다음과 같이 환산시간(Reduced time)을 계산하여 온도변화를 고려할 수 있다.

$$t' = \int_0^t \frac{1}{a_T(t)} dt \quad (5)$$

여기서 온도-시간 이동인자(Shift factor) a_T 는 기준온도(Reference temperature) T_0 에서의 응답함수에 대해 새로운 온도 T 에서의 응답함수의 관계를 나타내는 물성치이다. 본 연구에서는 이동인자로서 WLF 식을 사용한다.

$$\log_{10} a_T(T) = \frac{-C_1(T-T_0)}{C_2+(T-T_0)} \quad (6)$$

2.3 폴리머 레지스트 물성

점탄성체는 일정한 변형이 일어난 후 시간이 지남에 따라 응력완화 현상에 의해 변형을 유지하는데 필요한 응력이 달라진다. 이러한 폴리머 레지스트의 거동을 응력과 시간 그래프로 표현한 것을 마스터 응력완화 곡선이라 한다. 일반적으로 PMMA와 같은 비정질 폴리머의 응력완화 특성을 구할 때, 현대의 점도계(Rheometer)로부터 구할 수 있는 측정시간의 범위는 대수척도(Logarithmic scale)로 4 Decade 정도에 불과하다. 넓은 시간 범위에서 마스터 응력완화 곡선(Master stress relaxation curve)를 구하기 위해서는 먼저, 온도 조건을 변화시키면서 데이터를 측정하고, 다음으로 대수 척도의 그래프 상에서 평행 이동시켜 단일의 마스터 응력완화 곡선을 완성시키게 된다.

본 논문에서는 PMMA의 마스터 응력완화 곡선을 표 1과 같이 Zhichao Song의 논문에 제시한 Maxwell model에 대한 탄성률과 이완시간에 대한 10개의 요소를 사용하였다[6]. 여기서 G_0 는 2.41 MPa, 폴리머 레지스트의 T_g 는 110 °C, WLF 식의 T_0 는 T_g , C_1 과 C_2 는 각각 12.796, 74.787을 사용하였다.

3. 충전과정 및 잔류층 형성 해석

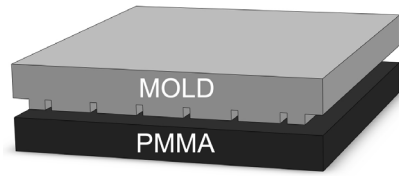
3.1 유한요소모델

본 연구에서는 유한요소해석 프로그램인 ABAQUS Software를 이용하여 해석을 수행하였다. 연구에 사용된 몰드는 그림 2와 같이 한쪽 방향으로 규칙적 배열을 가지는 Line and space 패턴이므로 2차원 평면변형을 문제로 가정할 수 있으며, 대칭성을 고려하면, 그림 3의 형상을 갖는 유한요소모델을 생각할 수 있다. Step type은 Visco, Element type은 CAX4R로 설정하였다[7].

[표 1] PMMA의 탄성률과 이완시간

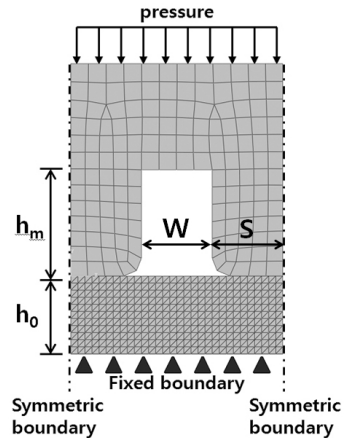
[Table 1] Elastic modulus and relaxation time of PMMA

n	λ_n (sec)	G_n (MPa)
1	3.9780E-06	1.0456E-01
2	8.0000E-05	1.3355E-01
3	1.5400E-03	1.2741E-01
4	2.3630E-02	1.6223E-01
5	2.1832E-01	1.9654E-01
6	1.0730E+00	1.5835E-01
7	7.0342E+00	8.6638E-02
8	8.3983E+01	2.0769E-02
9	4.3456E+03	6.7752E-03
10	1.6603E+06	3.1756E-03



[그림 2] 연구에 사용된 몰드 형상

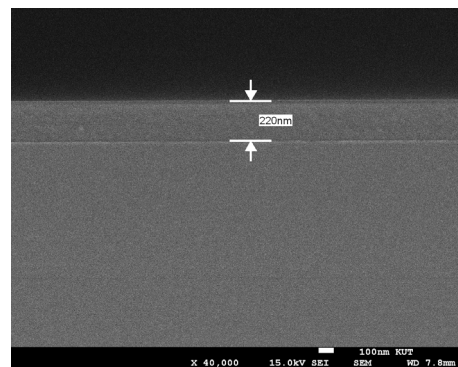
[Fig. 2] Geometrical definition of mold in this research



[그림 3] 유한요소모델 및 경계조건

[Fig. 3] Finite element model and boundary condition

폴리머 레지스트의 초기 높이 h_0 는 폴리머 레지스트를 실리콘 웨이퍼 위에 도포하고 2500 rpm의 스피ن코팅 (SPIN-1200D)을 통해 코팅된 높이이며 FE-SEM(JSM-7500F, 배율x25~500,000)으로 촬영한 그림 4과 같이 220 nm로 설정하였고, 패턴의 높이 h_m 은 300 nm, 중공부 W 는 200 nm, 돌출부 S 는 200 nm이다. 스탬프는 일정한 패턴을 가지고 있기 때문에 양쪽 끝단은 대칭경계조건으로 설정한다.

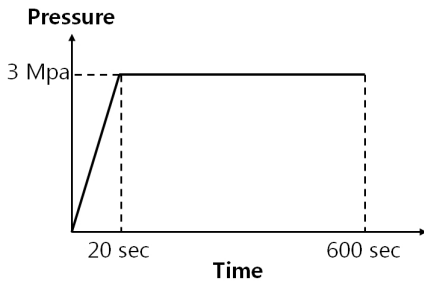


[그림 4] 2500 rpm의 스피ن코팅에 의해 도포된 코팅 층

[Fig. 4] Initial coating layer by 2500 rpm of spin coating

몰드와 폴리머 레지스트 사이에 이형 공정 중 변형 및 파괴를 막고 이형을 쉽게 하기위해 점착 방지 코팅 (Anti-adhesion coating)을 한다. 이에 몰드의 벽면에서는 마찰이 없다고 가정하고, Contact 조건은 Frictionless로 설정한다. 몰드의 가압을 구현함에 있어, 속도나 변위 경계 조건이 아닌 압력하중 조건을 부여하여, 실제 열 나노 임프린트 공정조건을 모사할 수 있도록 하였다. 압력하중은 그림 5와 같이 20 s 까지 선형적으로 증가하고, 600 s 까지 3 MPa의 일정한 압력으로 몰드를 가압한다.

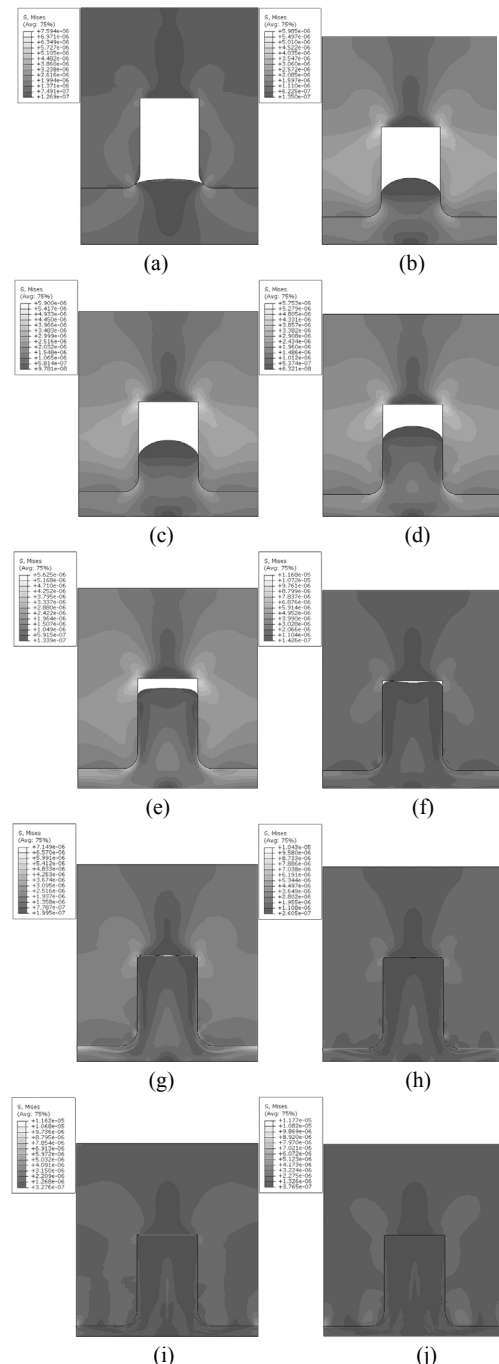
한편 몰드와 폴리머 레지스트 간의 접촉해석을 수행할 때, 몰드의 돌출부의 삽입에 의해 큰 변형이 생기는데 이에 따른 요소의 왜곡(Distortion)이 커지면, 부정확한 결과가 나올 수 있기 때문에 Remesh 기법을 사용하여 해석의 정확성을 높였다. 폴리머 레지스트의 온도는 $T_g + 70\text{ }^\circ\text{C}$ 인 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 로 가압과정 동안 일정한 온도를 유지한다.



[그림 5] 임프린트 가압 곡선
[Fig. 5] Imprinting pressure curve

3.2 해석결과 및 검토

열 나노임프린트 공정의 시간에 따른 충전과정 즉 폴리머 레지스트의 시간에 따른 변형 형상을 해석하였고 그 결과를 그림 6에 나타내었다. $t = 20\text{ s}$ 까지는 Ramp 형태로 가압력이 증가하고 이후 가압력은 일정하게 유지되는데, 점탄성체의 응력완화현상에 의해 시간이 지남에 따라 폴리머 레지스트는 지속적인 변형을 가진다. 이때 중공부 안으로 충전되는 폴리머 레지스트의 형상은 $t = 0 \sim 150\text{ s}$ 까지 볼록한 형상을 보이면서 중공부를 채워나가며, 이후 약 180s를 기점으로 중공부 상부와 접촉이 된다. 중공부를 완충한 $t = 220\text{ s}$ 후에도 폴리머의 잔류층은 지속적으로 낮아진다. 이때 폴리머가 몰드의 모든 벽면에 접촉하기 때문에 압축력을 가지며 충전 속도는 느려진다.

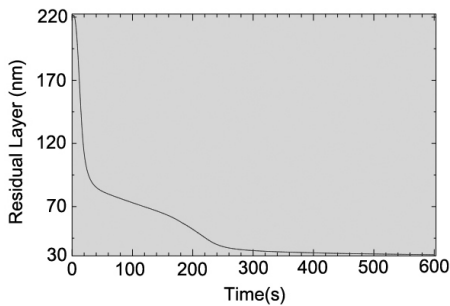


[그림 6] 시간에 따른 충전변형 및 잔류층 형성; (a) $t = 10\text{ s}$, (b) $t = 30\text{ s}$, (c) $t = 50\text{ s}$, (d) $t = 100\text{ s}$, (e) $t = 150\text{ s}$, (f) $t = 180\text{ s}$, (g) $t = 200\text{ s}$, (h) $t = 220\text{ s}$, (i) $t = 300\text{ s}$, (j) $t = 600\text{ s}$

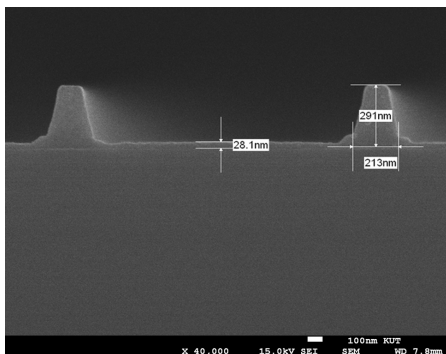
[Fig. 6] Filling deformation and residual layer formation with time; (a) $t = 10\text{ s}$, (b) $t = 30\text{ s}$, (c) $t = 50\text{ s}$, (d) $t = 100\text{ s}$, (e) $t = 150\text{ s}$, (f) $t = 180\text{ s}$, (g) $t = 200\text{ s}$, (h) $t = 220\text{ s}$, (i) $t = 300\text{ s}$, (j) $t = 600\text{ s}$

가압이 되는 과정 동안 폴리머는 그림 7과 같은 잔류층의 변화를 보여주고, 가압이 완료되는 $t = 600$ s에서 약 31.8 nm의 잔류층을 형성하였다. 가압 과정 동안 폴리머 레지스트의 잔류층은 약 $t = 30$ s까지 급격하게 낮아지며, 일정한 압력을 받으며 중공부로 완전히 충전되는 $t = 220$ s까지 완만한 기울기로 낮아진다. $t = 220$ s 이후 폴리머 레지스트는 몰드의 모든 벽과 접촉한 후 압축력을 받지만 응력완화현상에 의해 잔류층은 지속적으로 완만하게 낮아진다.

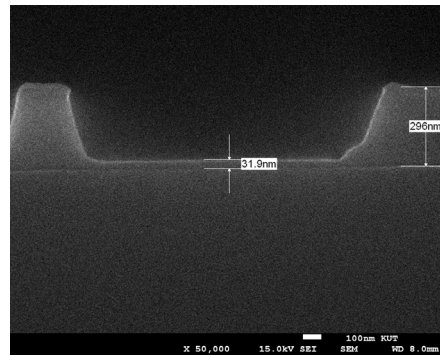
유한요소해석과 같은 공정조건으로 열 나노임프린트에 의한 패턴전사 실험을 수행하여 잔류층을 측정하였다. FE-SEM으로 촬영한 잔류층은 그림 8과 같고 (a)는 28.1 nm, (b)는 31.9 nm로 나타났다. 잔류층의 평균은 약 30 nm로서 이는 냉각공정까지 마친 상태의 잔류층이다. 냉각공정을 거치면 잔류층은 수축하기 때문에 보다 낮은 잔류층을 얻는다. 따라서 가압과정에서의 잔류층은 평균 잔류층 30 nm보다 높게 나타났다고 생각할 수 있다.



[그림 7] 시간에 따른 잔류층의 변화
[Fig. 7] Change of residual layer with time



(a)



(b)

[그림 8] 실험에 의한 잔류층 두께 측정; (a)30.0 nm, (b)31.9 nm

[Fig. 8] Measurement of residual layer of imprint experiment; (a)30.0 nm, (b)31.9 nm

4. 결론

본 연구에서는 열 나노임프린트 공정의 충전과정을 해석하고 잔류층 두께를 계산하였다, 해석결과는 열 나노임프린트 실험을 수행한 후 잔류층 두께를 측정함으로써 검증하였다. 본 연구를 통하여 다음의 결론을 얻을 수 있었다.

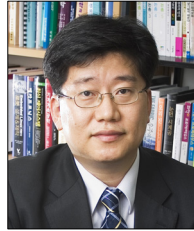
1. 폴리머 레지스트를 점탄성체로 가정하고, 대칭성을 고려한 2차원 평면변형률 문제로 단순화하여 유한요소해석으로부터 충전과정과 잔류층 두께를 계산할 수 있었다. 레지스트 층은 초기 압력이 증가하는 동안 급격히 낮아지며, 이후 일정한 압력에 의해 중공부로 충전되는 동안 완만한 기울기로 낮아진다. 충전이 완료된 이후 응력완화현상에 의해 레지스트 층은 매우 완만하게 낮아지며 잔류층을 형성하게 된다.
2. 유한요소해석을 통해 얻은 잔류층의 높이는 31.8 nm이고, 열 나노임프린트 실험결과 평균 잔류층의 높이는 약 30 nm이다. 실험과 해석결과는 매우 잘 일치하며, 특히 충전과정 후 냉각 및 이형공정을 거치면서 폴리머 레지스트의 수축으로 인해 잔류층이 약간 더 감소된다는 사실을 생각할 때 매우 타당한 해석결과라 판단된다. 따라서 본 연구에서 사용된 해석모델은 다양한 몰드 형상, 공정조건 등의 충전과정을 연구하는데 효과적으로 이용될 수 있다.

References

- [1] Chou, S.Y. and Krauss, P.R., "Imprint lithography with sub-100nm feature size and high throughput", *Microelectronic Engineering*, Vol.35, pp. 237-240, 1997.
- [2] Hong, S.H., Bae, B.J., Hwang, J.Y., Hwang, S.Y., Lee, H., "Replication of high ordered nano-sphere array by nanoimprint lithography", *Microelectronic Engineering*, Vol. 86, pp. 2423- 2426, 2009.
- [3] Guo, L.J., "Nanoimprint Lithography: Methods and Material Requirements", *Advanced Materials*, Vol.19, pp. 495-513, 2007.
- [4] Kim, N.W., Kim, K.W., and Sin, H.-C., "A Viscoelastic Finite Element Analysis of Thermal Nanoimprint Lithography Process", *Journal of the Microelectronics & Packaging Society*, Vol. 14, No.4, pp. 1-7, 2007
- [5] Lee, Y.H., Kim, N W., Sin, H.-C., " Effect of Boundary Slip Phenomena in Nanoimprint Lithography Process", *Transactions of the Korean Society of Machine Tool Engineers*, Vol. 18, No. 2, pp. 144-153, 2009.
- [6] Zichao Song, "Study of Demolding Process in Thermal Imprint Lithography via Numerical Simulation and Experimental Approaches", M.S. Thesis, Louisiana State University 2007.
- [7] ABAQUS User Manual

김 국 원(Kug Weon Kim)

[정회원]



- 1988년 2월 : 서울대학교 기계설계학과 (공학사)
- 1990년 2월 : 서울대학교 기계설계학과 (공학석사)
- 1995년 2월 : 서울대학교 기계설계학과 (공학박사)
- 1995년 2월 ~ 1999년 2월 : LG 전자 디지털미디어 연구소 책임연구원
- 2001년 3월 ~ 현재 : 순천향대학교 기계공학과 교수

<관심분야>

CAD/CAM, 초정밀가공

이 기 연(Ki-Yeon Lee)

[정회원]



- 2005년 2월 : 온양고등학교
- 2012년 2월 : 순천향대학교 기계공학과 (학사)
- 2012년 3월 ~ 현재 : 순천향 대학교 기계공학과 (석사)

<관심분야>

기계설계, 나노임프린트, 정밀가공